Aus dem Laboratorium für Materialkunde und Metallurgie des
Zahnärztlichen Institutes der Universität Berlin
(Leiter: Prof. Dr. Schoenbeck)

Technologische Untersuchungen an einigen keramischen Massen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des zahnärztlichen Doktorgrades

an der

Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin

vorgelegt von

KARL SCHULZE-MENZ

aus Dyrotz

Tag der Promotion: 7. März 1939

Buchdruckerei Franz Linke, Berlin NW 7, Marienstr. 13

M 494

Gedruckt mit Genehmigung
der
Medizinischen Fakultät der Universität Berlin

Dekan: Prof. Dr. Siebeck
Referent: Prof. Dr. Schoenbeck
Korreferent: Prof. Dr. Schroeder

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I.

Die Zahnheilkunde war von Beginn ihrer Entwicklung an bestrebt, Zahnersatz einzugliedern, der sich nicht nur in biologischer Hinsicht, sondern auch in bezug auf seine kosmetische und ästhetische Wirkung den gegebenen Mundverhältnissen anpaßt.

Aeußerst lang und schwer war der Weg von den primitiven Anfängen, Zähne zu ersetzen aus zahnähnlichem Material, sei es Knochen oder Elfenbein, bis zu dem heutigen Stand der modernen Prothetik. Und ebenso lang und schwer war der Weg von der erstmaligen Verwendung des sogenannten Porzellans in der Zahnheilkunde bis zu den heutigen Porzellanarbeiten. Erfolge und Mißerfolge waren auch hier gleichsam der Ansporn zur Verbesserung der verwendeten Werkstoffe. Neuere Erkenntnisse, bessere Hilfsmittel traten in den Dienst dieser Bemühungen. Forschungsinstitute wurden errichtet, die ihre Ergebnisse an die Dentalindustrie leiteten, um schließlich dem Praktiker die für ihn so wichtigen Daten über Art, Aufbau und Verarbeitung eines Materials in die Hand zu geben.

Bevor aber das Verhalten solcher Werkstoffe klinisch ausprobiert werden kann, ist es notwendig, ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften im Laboratorium einer genauen Prüfung zu unterziehen. Erst wenn diese durchgeführt ist, kann die klinische Erprobung erfolgen. Die folgende Arbeit hat die Untersuchung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften einer neuen keramischen Brückengrundmasse zur Aufgabe.

Es ist für den Praktiker von großem Interesse, nicht nur die Zusammensetzung und Eigenschaften eines Werkstoffes zu kennen, sondern es ist nötig, auch von den Eigenschaften der einzelnen Bestandteile zu wissen. Hierdurch wird ein besseres Verständnis für den Aufbau ermöglicht, wodurch dann wiederum für die Verarbeitung des betreffenden Werkstoffes Rückschlüsse gezogen werden können. Im folgenden sei daher eine kurze Uebersicht über die keramischen Werkstoffe gegeben.

Das Porzellan setzt sich zusammen aus Quarz (SiO_2), Kaolin (Ton) und aus Flußmittel (Feldspat) zur Regulierung des Schmelzpunktes.

Quarz (SiO_2 Kieselsäure) findet sich in der Natur in reichen Mengen in Form des Quarzsandes. Er stellt die Grundsubstanz der Porzellane dar und dient zur Steigerung der Härte und der Erhaltung der Form während des Brennprozeßes. Nicht selten ist der Quarz mit Eisenoxyd verunreinigt und ist dadurch unbrauchbar für die Industrie. Er schmilzt bei einer Temperatur von etwa 1700 ° C.

Kaolin ($Al_2O_3SiO_2H_2O$). In reiner Form ist das Kaolin ein weißer Ton, der in der Natur durch Verwitterung feldspathaltiger Gesteine entsteht. Die Sinterung des reinen Kaolins liegt bei etwa 1750 ° C. Durch seinen hohen Schmelzpunkt ist Kaolin ein sehr gutes Mittel, um den Porzellanmassen eine große „Standfestigkeit" zu verleihen. Kaolinhaltige Massen zeigen also wenig Tendenz, die Form zu verlieren und zu fließen. Wegen der geringen Neigung, zu „verglasen" ist Kaolin der Bestandteil, der das opake Aussehen des Porzellans hervorruft. Je größer der Gehalt an Kaolin, um so opaker das Aussehen, je weniger Kaolin, um so mehr nähert sich das Produkt den glasähnlichen Massen. Ferner verleiht das Kaolin dem Porzellan eine gewisse Plastizität, die eine gute Formbarkeit und Verarbeitung ermöglicht. Bei einer Temperatur von etwa 1400 ° C. bilden sich beim Brennprozeß durch Einwirkung von Kaolin und Feldspat Sillimanit-Kristalle, die man im Schliff bei mikroskopischer Betrachtung als dünne nadelförmige Stäbchen beobachten kann. Das Auftreten dieser Kristalle ist ein Zeichen dafür, daß echtes Porzellan vorliegt

Feldspat (Orthoklas, 6 SiO_2, Al_2O_3, K_2O). Der Kali-Feldspat wird in der Keramik als Flußmittel benutzt, d. h. er leitet während des Brennens die Verglasung ein und setzt außerdem den Schmelzpunkt der beiden schwerschmelzenden Bestandteile des Porzellans, Quarz und Kaolin, herab. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 1250° C. Der Feldspat beginnt schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zu erweichen und bleibt bis zu der höchsten Temperatur zähflüssig. Der Schmelzpunkt des Feldspates kann nun seinerseits wieder herabgesetzt werden durch Zusatz bestimmter Chemikalien, wie Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat, Kalziumphosphat, Borax, Bleioxyd u. a. m. Durch reichlichen Zusatz dieser Substanzen, sie schmelzen bei etwa 800 ° C. zu einer glasähnlichen Masse zusammen, ist es erst möglich, keramische Massen für zahnärztliche Zwecke herzustellen, deren Schmelzbereich etwa in den Grenzen zwischen 800 °—1350 ° C. liegt.

Es hat sich in der Literatur und in der Fachwelt der Name Porzellan für alle Massen, die in der Zahnkeramik benutzt werden, eingebürgert. Wiederholt schon wurde darauf hingewiesen, daß diese Bezeichnung zu Unrecht besteht. Die Zusammensetzung der in der Zahnheilkunde benutzten Materialien ist eine ganz andere als die der in der eigentlichen Porzellanindustrie gebräuchlichen Massen.

Ein hochschmelzendes „echtes Porzellan" hat etwa folgende Zusammensetzung:

Kaolin	55 Teile
Quarz	23 „
Feldspat	22 „

Ein Porzellan für die Zahnkeramik dagegen enthält etwa folgende Bestandteile:

Kaolin	2—5 Teile
Quarz	35 „
Flußmittel	65—68 „

Als Flußmittel wird Feldspat mit Zusatz der zuvor erwähnten Chemikalien verwendet.

Der Feldspat, der beim echten Porzellan lediglich als Flußmittel benutzt wird, dient in der Zahnkeramik als Grundsubstanz. Es liegen also umgekehrte Verhältnisse vor. Kaolin ist fast gänzlich verschwunden zugunsten der Flußmittel, während der Quarz um einige Prozente zugenommen hat. Wir haben es also nicht mit Porzellan im eigentlichen Sinne zu tun sondern mehr mit Massen von glasähnlichem Charakter. Da Kaolin hat nur die Aufgabe, die Durchsichtigkeit zu verringern und der Masse ein opakes, zahnähnliches Aussehen zu verleihen. Mikroskopische Untersuchungen haben ergeben, daß die in der zahnärztlichen Keramik benutzten Massen frei sind von den für das echte Porzellan charakteristischen Sillimanit-Kristallen. Der Schmelzpunkt des technischen Porzellans liegt über dem der zahnkeramischen Massen. Einen besonders niedrigen Schmelzpunkt weisen die Glasurmassen auf, die in der Hauptsache aus Feldspat und Flußmitteln bestehen. Zwei Wege sind möglich, entweder man verwendet gefärbte oder farblose Massen. Die Hauptsache ist, daß die Glasurmasse dem keramischen Produkt eine glatte Oberfläche verleiht, dem Kaudruck gegenüber genügend Widerstand zeigt und daß ihr Ausdehnungskoeffizient von dem der keramischen Masse nicht abweicht, damit Sprünge während der Abkühlung vermieden werden. Bei 800—900 ° C. schmelzen diese Glasurmassen, fließen über die keramische Grundmasse und verleihen dieser Hochglanz.

Physikalische Eigenschaften.

An die zahnärztlichen keramischen Produkte werden recht hohe Anforderungen gestellt. Sie müssen äußerst hart sein und den beim Kaudruck auftretenden Kräften genügenden Widerstand entgegensetzen. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die höher schmelzenden Massen widerstandsfähiger sind als die niedrig schmelzenden. Je weniger Flußmittel also eine keramische Masse enthält und je weiter sie sich von der Reihe der glasähnlichen Massen entfernt, desto größer ist ihre Festigkeit gegenüber Stoß, Schlag oder Bruch.

Bei der Verarbeitung zahnkeramischer Massen ist die Frage, ob das Material schrumpft, von wesentlicher Bedeutung. Die Trockenschrumpfung (Schwindung), die ein Werkstück beim völligen Austrocknen erleidet und die Schrumpfung durch Verbrennung der Zusätze wie Stärke, Zucker usw., die der Masse eine bessere Plastizität und Formbarkeit verleihen, spielen nur eine untergeordnete Rolle. Weit wichtiger ist dagegen die Schrumpfung, die während des Brennprozeßes auftritt. Sie ist bedingt durch die Sinterung, die jede Masse in der Schmelze erleidet.

Von großem Einfluß auf den Grad der Schrumpfung ist die Körnung, d. h. der Grad der Ausmahlung. Je feiner eine Masse ausgemahlen ist, desto größer ist ihre Schrumpfung. Das Schwindmaß kann man bei den gewöhnlichen zahnkeramischen Arbeiten ohne große Schwierigkeiten in Rechnung stellen. Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei der Anfertigung von Porzellanbrücken. Man stand vor der schwierigen Aufgabe, Porzellanmassen mit so geringer Schwindung herzustellen, daß man sie praktisch als schwindungsfrei bezeichnen könnte.

Die I.G.-Farbenwerke haben sich in letzter Zeit mit der Herstellung solcher Massen befaßt. Es war nun meine Aufgabe, diese neuen Massen im Vergleich zu einigen anderen, die sich schon auf dem Markt befinden, hinsichtlich ihrer wichtigsten physikalischen Eigenschaften zu untersuchen.

Die ermittelten Werte sind nicht als absolute anzusehen. Es kam lediglich darauf an, unter möglichst gleichen Verarbeitungs- und Versuchsbedingungen Vergleichswerte zu erhalten.

Zur Untersuchung gelangten 6 verschiedene Sorten der neuen Brückengrundmasse der I.G.-Werke, I, II, III, A, B und C. Zum Vergleich wurden die Neopak-Masse der Firma Hutschenreuther und die Vita-Brückengrundmasse herangezogen.

Zur Herstellung der Versuchsstäbchen diente eine Metallform, die es ermöglichte, Stäbchen anzufertigen, die in unausgetrocknetem, ungebranntem Zustande folgende Ausmaße hatten: 5,45×0,4×0,4 cm. Sämtliche Massen wurden mit Wasser kittartig angerührt, so daß sie sich gut kneten und formen ließen. Durch Fingerdruck wurde die Form gefüllt und durch Rütteln und Aufstreuen von Pulver die überschüssige Feuchtigkeit entfernt. Hierbei machten sich schon starke Unterschiede in der Ausmahlung und Zusammensetzung der einzelnen Fabrikate bemerkbar. Am grobkörnigsten erwies sich die Vita-Masse, während die Neopak-Masse den höchsten Grad der Ausmahlung besitzt. Die Plastizität und Formbarkeit der letzteren war im Vergleich zu den anderen Massen geringer. Bei den I.G.-Massen verhielten sich die Sorten I, II, III gleichwertig, während A, B und C geringe Unterschiede in der Plastizität ergaben. Die Masse C war hier am feinkörnigsten, ohne jedoch den Grad der Neopak-Masse annähernd zu erreichen.

Nach kurzem Austrocknen wurden die Stäbchen aus der Metallform entfernt und zur weiteren, vollständigen Austrocknung auf eine Schamottplatte vor den angewärmten Ofen gelegt. Nach vollständiger Austrocknung, die etwa nach 20 bis 30 Min. erreicht war, wurde die Platte mit den Stäbchen in den vorgewärmten Ofen gebracht und bis auf die für die betreffende Sorte günstige Bisquittemperatur gebrannt, die für die I.G.-Masse bei etwa 1220 ° C. liegt, während bei der Neopak-Masse 1200 ° C. und bei der Vita-Masse 1100 ° C. genügten. Fünf solcher Stäbchen konnten gleichzeitig gebrannt werden. Langsam wurden sie teils im Ofen, teils außerhalb unter einer Glasglocke abgekühlt, um das Auftreten von Spannungen zu vermeiden. Interessant war die Beobachtung, daß die Stäbchen aus der Neopak-Masse zum Teil nach dem Brennprozeß etwa in der Mitte durchgebrochen waren, hervorgerufen durch die bei der Sinterung auftretenden Spannungen. In dem Bestreben, eine sphäroide Form anzunehmen, erfolgt die Schrumpfung in Richtung der größten Masse. Bei den Ausmaßen der Versuchsstäbchen und bei dem hohen Grad der Schrumpfung bildeten sich zwei Schrumpfungszentren, wobei die Spannungsunterschiede ein Bersten der Stäbchen hervorriefen. Diese Erscheinung konnte bei den anderen grobkörnigen Fabrikaten nicht beobachtet werden.

Bei der Auswertung der Längenschrumpfung ergaben sich folgende Werte:

Vita	3,5%
I.G. I	7 %
II	7 %
III	7 %
A	7 %
B	7 %
C	10 %
Neopak	14 %

Da die Längenschrumpfung als ein Teil der Gesamtschrumpung nur ein ungenaues Bild von den Schrumpfungsverhältnissen vermittelt, wurde versucht, die Volumenschrumpfung festzustellen. Unter Schrumpfung sei hier immer die Schrumpfung während des Brennprozesses einschließlich der Trockenschrumpfung verstanden.

Das ursprüngliche Volumen der Stäbchen, also das Volumen der Metallform, wurde folgendermaßen bestimmt: Nach der vorliegenden Form wurde aus Moldano-Hartgips ein Stäbchen angefertigt. Die Schrumpfung dieses Gipses während der Abbindung ist so gering, daß man sie praktisch vernachlässigen kann. Nachdem das Stäbchen mit Zaponlack dünn überzogen wurde, um das Aufsaugen von Wasser zu verhindern, wurde mit Hilfe der Mohr'schen Waage der Auftrieb im Wasser und damit das Volumen bestimmt. Aehnlich wurde mit den Versuchsstäbchen verfahren und der Volumenverlust errechnet.

Es ergaben sich folgende Werte:

Vita	10,5%
I.G. I	15 %
II	15,5%
III	15,5%
A	16 %
B	18 %
C	29 %
Neopak	37,5%

Die Ergebnisse stimmen mit den bei der Verarbeitung angestellten Beobachtungen und Vermutungen überein.

Die schematischen Darstellungen der Abbildungen I und II geben übersichtlich ein Bild von den Schrumpfungsverhältnissen. Die Brückengrundmasse der Firma Vita hat in bezug auf Schrumpfung die besten Werte. Die Massen I, II, III, A und B der I.G.-Werke liegen fast auf gleicher Höhe, während C mit einer Längenschrumpfung von 10% und einer Volumen-

schrumpfung von 29% schon sehr ungünstig erscheint. Ganz aus dem Rahmen fällt die Neopak-Masse von Hutschenreuther mit 14% bzw. 37,5% Schrumpfung.

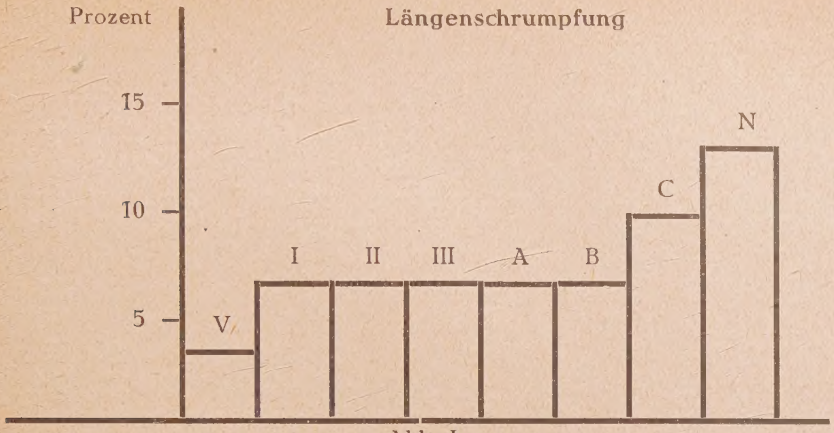

Abb. I

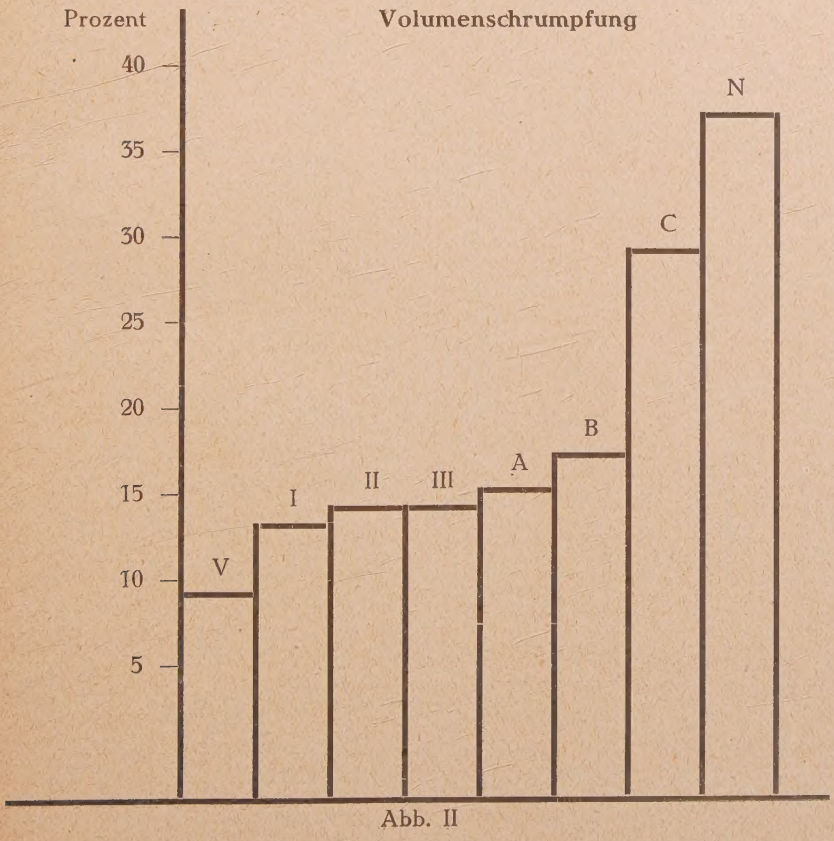

Abb. II

Zur Feststellung der Druckbiegefestigkeit wurde der in Abb. III sichtbare Apparat benutzt. Er ist eine geringe Modifikation des Biegefestigkeits- und Härteprüfers der Firma Schopper, Leipzig. Ueber die in der Mitte des Apparates sichtbaren Schneidekanten, die einen Abstand von 3,25 cm hatten, wurden die Probestäbchen gelegt und durch Drehen des Schraubengewindes gegen die Kugelfassung, die mit einm Manometer in Verbindung steht, bewegt. Beim Bruch, also bei maximaler Belastung, wurde der entsrechende Wert am Manometer abgelesen. Bei der Auswertung war zu berücksichtigen, daß der ursprünglich quadratische Querschnitt der Stäbchen sich durch die unterschiedliche Höhen- und Breitenschrumpfung geändert hatte. Bei sonst gleichem Querschnitt müssen sich nämlich andere Werte ergeben, wenn ein Körper über die Kante oder über die Fläche gebogen wird. Sämtliche Stäbchen wurden daher mit der Mikrometerschraube ausgemessen.

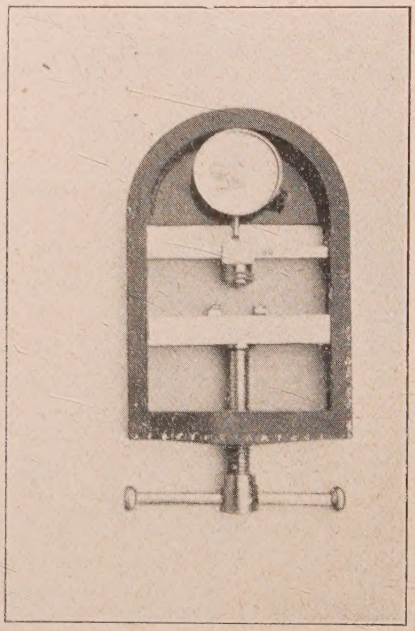

Abb. III

Bei der Errechnung der Werte wurde folgende Formel zugrunde gelegt:

$$B = \frac{1 \cdot P\ max}{w} \quad \frac{kg}{cm^2}$$

Hierin bedeuten: 1 = Schneidekantenabstand;
P max = maximale Belastung;
w = Widerstandsmoment

$$w \text{ ist aber} = \frac{b \cdot h^2}{6}$$ h = Höhe, b = Breite

also:

$$B = \frac{1 \cdot P \max \cdot 6}{b\ h^2}$$

Es wurden 8 Stäbchen zerbrochen und der Durchschnitt errechnet. Für die einzelnen Fabrikate ergaben sich folgende Werte:

	$\frac{kg}{cm^2}$
Vita	1628
I.G. I	2896
II	2867
III	2943
A	2438
B	2671
C	2630
Neopak	2139

Aus Abb. IV ist ersichtlich, daß sämtliche Sorten der I.G.-Werke die übrigen weit übertreffen. Auffällig ist hieran der recht niedrige Wert der Vita-Masse. Er beträgt nur etwas mehr als die Hälfte der besten I.G.-Masse.

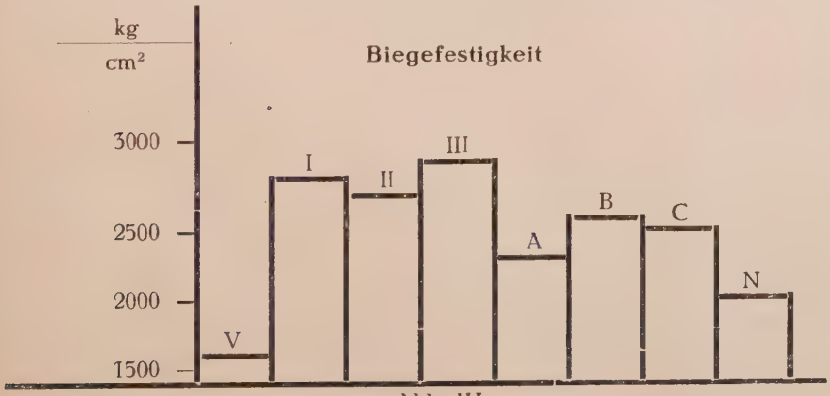

Abb. IV

Zur Untersuchung der Schlagfestigkeit wurde das Schopper'sche Pendelschlagwerk benutzt. Abb. V. Mit Hilfe der unten sichtbaren Kurbel wird der zu untersuchende Probekörper zwischen zwei Backen eingeklemmt. Der Schlaghammer wird durch den oben sichtbaren kleinen Hebel ausgelöst und zerschlägt bei seinem Fall den festgeklemmten Probekörper.

Der Ausschlagwinkel des Pendels steht nun in direktem Zusammenhang mit der Festigkeit des zerschlagenen Materials. Der Ausschlagwinkel ist um so geringer, je härter der Probekörper ist. Auf der Bogenskala befindet sich der sogenannte

Abb. V

Schleppzeiger, der beim Fall des Pendels mitgenommen wird. Es läßt sich also nachträglich der Ausschlagwinkel ablesen und die Schlagarbeit des Pendels in cm/kg aus einer Tabelle errechnen. Auch hier mußte wie bei der Biegefestigkeit der Querschnitt der betreffenden Stäbchen berücksichtigt werden. Aus 20 Versuchen wurde jeweils der Durchschnitt ermittelt. Folgende Werte ergaben sich:

Vita	8,6	$\frac{kg}{cm^2}$
I.G. I	14,2	
II	17,5	
III	16,5	
A	14,3	
B	15	
C	14,5	
Neopak	6,8	

Aehnlich wie bei der Biegefestigkeit zeigen auch hier bei der Schlagfestigkeit die I.G.-Massen die weitaus höchsten Werte. Die Vita-Masse und die Neopak-Masse erreichen nur etwa die Hälfte der Werte der I.G.-Massen. Abb. VI.

Als Abschluß der Untersuchungen wurden noch einige Glasurversuche gemacht. Es sollte festgestellt werden, welche schon auf dem Markt befindlichen und welche neuen Glasurmassen der I.G.-Werke sich mit der I.G.-Brückengrundmasse „vertragen", d. h. es sollte sich ergeben, ob die Glasurmasse auf der Grundmasse, ohne Sprünge und Risse zu zeigen, haftet.

Als sehr gut haben sich erwiesen:

Vita leicht schmelzendes Porzellan
Vita Mantelkronenmasse
I.G.-Glasur a
I.G.-Glasur b

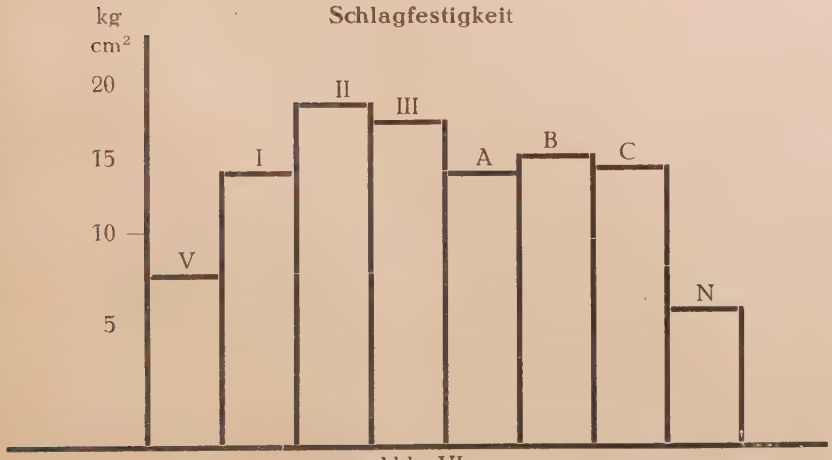

Abb. VI

Ungünstig wirkt sich bei den Glasuren a und b die schwache gelblich-weiße Farbe aus, die bei ungleichmäßigem Auftragen schlechte kosmetische Effekte ergibt.

Die Schliffbilder in den Abbildungen VII—X zeigen einige Beispiele über das Haften von Glasur auf der Grundmasse.

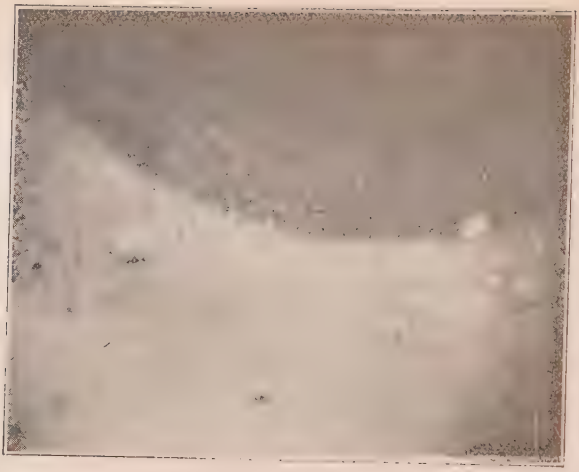

Abb. VII
J. G-Masse I. +
Vita Mantelkronen-Masse

Abb. VIII
J. G-Masse II. +
J. G-Glasur b

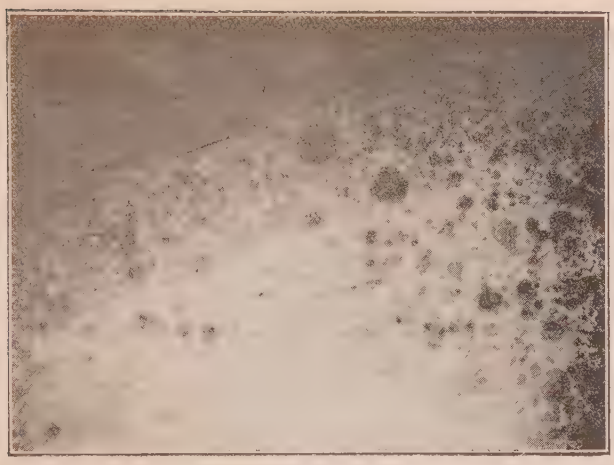

Abb. IX

J. G.-Masse III. +
Vita leichtschm. Porzellan

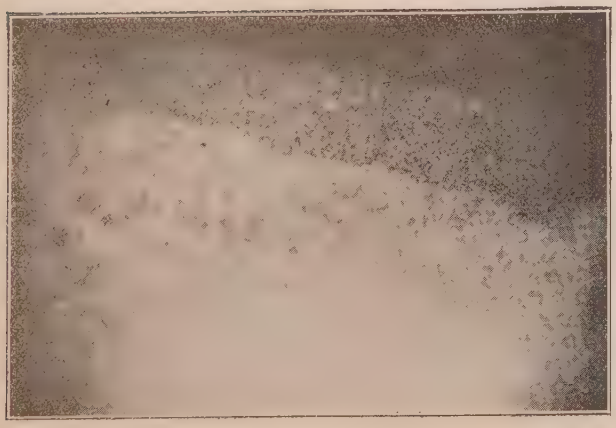

Abb. X

J. G.-Masse A. +
J. G. Glasur a

Zusammenfassung.

Es wurden sechs verschiedene Sorten Brückengrundmassen der I.G.-Werke im Vergleich zu den Brückengrundmassen der Firmen Vita und Hutschenreuther untersucht. Sämtliche I.G.-Massen zeigten sich im Hinblick auf die Schrumpfung der Vita-Masse als unterlegen, während ihre mechanischen Eigenschaften weit über denen der Vergleichsmassen lagen.

Es müßte nun versucht werden, durch geeignete Zusätze oder durch prozentuale Veränderung der einzelnen Bestandteile das Schrumpfungsmaß der I.G.-Massen weiter herabzusetzen, ohne dadurch ihre guten Eigenschaften zu verändern.

Am Schluß meiner Arbeit möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. Schoenbeck für die freundliche Ueberlassung des Themas zu danken. Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Schröder. Er stellte mir bereitwilligst sein keramisches Laboratorium für meine Versuche zur Verfügung.

Literatur.

1. Bodenstein, H.: Porzellanbrücken in der Zahnheilkunde. Berlin 1934.

2. Brill, E.: Ueber die technische Zusammensetzung der zahnärztlichen Porzellanmassen.

3. Felcher, F. R.: Zahnärztliche Porzellanarbeiten.

4. Ilg, Viktor K.: Zahnärztliche Keramik.

5. Paetz, Adolf: Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Zahnkautschuk und eine einfache Versuchsmethode zur Ermittlung der Bruchfestigkeit dieses Materials in Beziehung zum Vulkanisationsprozeß. Inaug.-Diss. Berlin 1922.

6. Pukall, W.: Ueber die Vorgänge beim Brennen keramischer Massen Sprechsaal L. II. 1919 Nr. 10.

7. Rieke, R.: Das Porzellan. Bibliothek der gesamten Technik. Bd. 150. Ueber den Einfluß der Korngröße der Magerungsmittel auf das Verhalten feinkeramischer Massen beim Brennen. Sprechsaal L. I 20/1918.

8. Schoenbeck, F.: Kurzer Leitfaden der zahnärztlichen Materialkunde.

9. Weikart, P.: Praktikum der zahnärztlichen Materialkunde nebst Anleitung zur chemischen Analyse.

Lebenslauf.

Als Sohn des Lehrers Karl Schulze und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Menz, wurde ich am 7. April 1911 in Dyrotz, Krs. Osthavelland, geboren. Von Ostern 1917 bis Ostern 1922 besuchte ich die dortige Volksschule. Darauf besuchte ich die Oberrealschule zu Spandau und die Diesterweg-Oberrealschule zu Berlin, an der ich Ostern 1932 die Reifeprüfung bestand. Im Wintersemester 1932 begann ich das Studium der Zahnheilkunde in Berlin und bestand im November 1934 die Vorprüfung mit „Gut". Nachdem ich im Sommer 1935 zur Ableistung des freiwilligen Arbeitsdiensthalbjahres das Studium unterbrochen hatte, bestand ich im Juni 1937 das Staatsexamen mit dem Urteil „Sehr gut". Seit meiner Approbation bin ich in Berlin als Vertreter und als Assistent tätig.

Karl Schulze-Menz.